Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Acetondicarbonsäureester.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Robert Blezinger

aus Crailsheim.

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Mai 1908.

Erlangen.

K. B. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Junge & Sohn.

1908.

189

Referent: Herr Professor Dr. C. Paal.
Dekan: Herr Professor Dr. Hensel.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Die das Gebiet der organischen Chemie umfassenden Verbindungen werden auf Grund der Verkettung der Kohlenstoffatome und ihres dadurch bedingten Gesamtcharakters in acyclische und cyclische eingeteilt. Die ersteren, die Methanderivate, bestehen aus offenen, die letzteren aus geschlossenen Kohlenstoffketten oder -ringen.

Haben an der Ringbildung nur Kohlenstoffatome teilgenommen, so nennen wir die dabei entstehenden Verbindungen carbocyclische (Benzol, Naphthalin u. a.).

Im Gegensatz zu diesen stehen die sogen. heterocyclischen Verbindungen, Körper, die ebenfalls eine ringförmige Konstitution besitzen, deren Ringsystem jedoch nicht auf Kohlenstoffbindungen allein beruht. An dem ringförmigen Bau dieser Substanzen sind vielmehr außer dem Kohlenstoff noch andere mehrwertige Elemente wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel beteiligt.

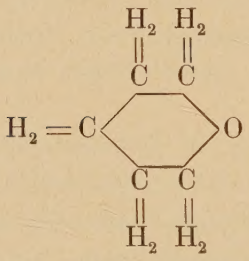
Pyridin, Furan, Thiophen, Pyrrol mit ihren Derivaten, und eine große Anzahl anderer Körper gehören hierher. Von den heterocyclischen Gebilden sind die fünf- und sechsgliedrigen die beständigsten und auch die wichtigsten. Drei- und viergliedrige

Ringe bilden sich nicht nur schwer, sondern werden auch sehr leicht wieder gesprengt.

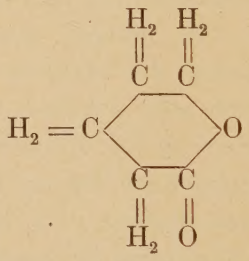
Im folgenden soll auf die sogen. Pyrone und die Penthiophene etwas näher eingegangen werden. Es sind dies sechsgliedrige Ringe, bei denen ein Glied durch Sauerstoff respektive Schwefel gebildet wird.

Die aus der ringförmigen Verkettung von fünf Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom entstandenen Verbindungen sind ziemlich zahlreich und meist mit aliphatischen oder halbaromatischen Substanzen genetisch verknüpft.

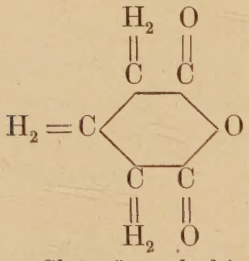
Der aliphatische Charakter tritt hauptsächlich bei vollständig hydrierten Verbindungen hervor, so z. B. bei



Pentylenoxyd



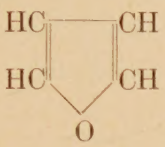
d-Valerolacton



Glutarsäureanhydrit.

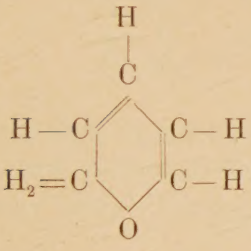
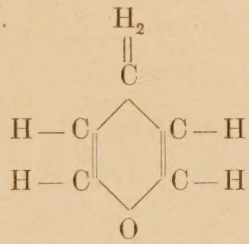
Alle nicht hydrierten hierher gehörigen Körper können von dem dem Furan entsprechenden Penfuran abgeleitet werden.

Das Furan ist der einfachste Vertreter der aus einem fünfgliedrigen Ring mit Sauerstoff als Heteroatom bestehenden Körperklasse. Ihm kommt die Formel



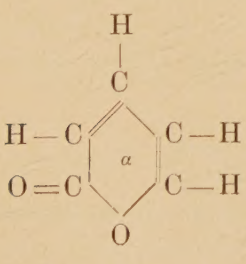
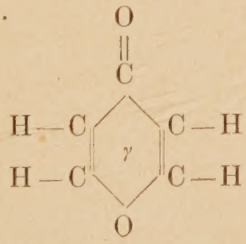
zu.

Das nächst höhere Ringhomologe des Furans wäre das hypothetische Penfuran von folgender Formel:

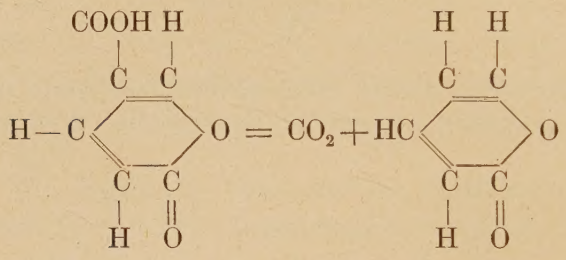
I.  oder II. 

welche als α- (I) oder γ- (II) Form bezeichnet werden.

Die Penfurane selbst sowie ihre einfachen Substitutionsprodukte sind indessen noch nicht bekannt. Ist in diesen hypothetischen Penfuranen die CH_2-Gruppe durch eine C=O-Gruppe ersetzt, so erhalten wir die Pyrone, denen in ihrer einfachsten Verbindung folgende Formel zukommt:

 oder 

α-Pyron, auch Cumalin genannt, die Stammsubstanz der α-Pyronverbindungen, wurde von Pechmann[1]) aus Cumalinsäure, welche aus Apfelsäure und Schwefelsäure gewonnen wird, durch Destillation des Merkurisalzes im Wasserstoffstrom erhalten. Es wird dabei Kohlendioxyd abgespalten.



Das so erhaltene ölige Produkt kann als einfachstes, ungesättigtes δ-Lakton der Fettreihe betrachtet werden. Es färbt sich an der Luft dunkel und besitzt einen Geruch nach Cumarin.

Über das einfachste γ-Pyron wird von verschiedener Seite berichtet.

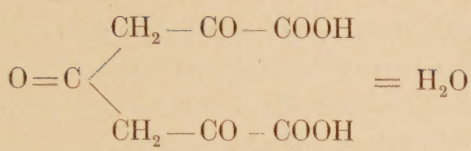
Nach Claisen[2]) entsteht beim Versetzen des xanthochelidonsauren Calciums mit Säure nicht die Xanthochelidonsäure, sondern unter Wasserabscheidung Chelidonsäure. Es gelang Lieben und Haitinger[3]) durch Erhitzen dieser Säure nach und nach die beiden Moleküle Kohlendioxyd abzuspalten, wobei sie so einerseits die einbasische Comansäure $C_6H_4O_4$ und andererseits das neutrale Pyron (Pyrocoman) $C_5H_4O_2$ erhielten.

---

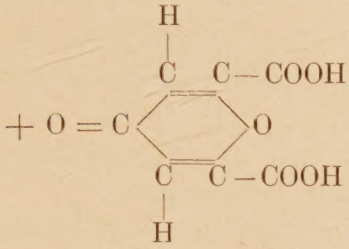
[1]) Ber. chem. Ges. XVII, S. 936 [1884].

[2]) Ber. chem. Ges. XXIV, S. 111 [1891].

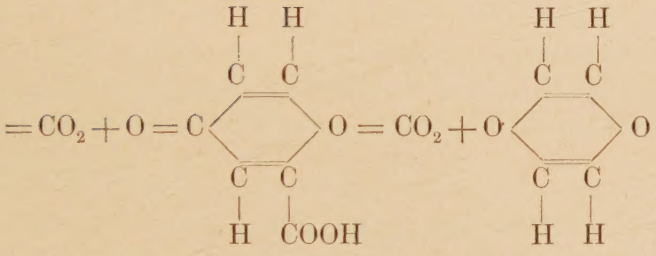
[3]) Ber. chem. Ges. XVI, S. 1259 [1883]. Wiener Monatshefte für Chemie IV, 273, 339; V, 339; VI, 279.



Xanthochelidonsäure



Chelidonsäure



Comansäure γ-Pyron

Dasselbe Produkt erhielt Ost[1]) durch Abbau der Meconsäure zu Comansäure, welch letztere wieder durch Erhitzen in γ-Pyron übergeht.

Für die Aufklärung der Konsitution der Chelidonsäure war es von großer Wichtigkeit, daß, wie Lerch[2]) zeigte, die Säure beim Erhitzen mit Alkalien in zwei Moleküle Oxalsäure und ein Molekül Aceton zerfiel.

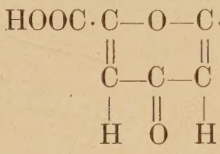
Derselbe Zerfall unter Bildung von Aceton tritt auch beim Erhitzen der aus Meconsäure erhaltenen Comansäuren mit Alkalien ein.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) XXIX, S. 62 [1884].

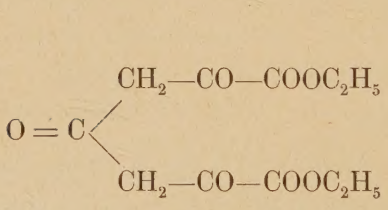
[2]) Wiener Monatshefte f. Chemie V, S. 367.

Auf Grund des chemischen Verhaltens der Chelidonsäuren, und namentlich wegen ihrer glatten Spaltung stellten Lieben und Haitinger[1]) folgende Konstitutionsformel für sie auf:

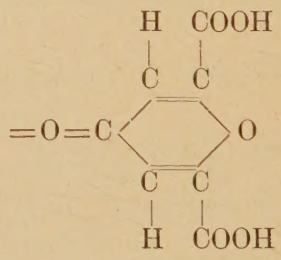


Hiernach wäre die Chelidonsäure als γ-Pyron-$\alpha\alpha_1$-Dicarbonsäure zu betrachten.

Die Richtigkeit dieser Auffassung bestätigte Claisen[2]) durch die Synthese der genannten Säure aus Aceton und Oxalsäureester. Der zuerst durch Esterkondensation gebildete Acetondioxalester ist identisch mit dem sogen. Xanthochelidonsäureester, welcher beim Einwirken von Salzsäure in Chelidonsäure übergeht.



Azetondioxalester



Chelidonsäure

Aus dieser so erhaltenen Chelidonsäure stellten Willstätter und Pummerer[3]) das γ-Pyron dadurch dar, daß sie die bei 160° getrocknete Säure der trocknen Destillation bei Gegenwart von Kupferpulver unterwarfen.

[1]) Wiener Monatshefte d. Chem. V, S. 364.

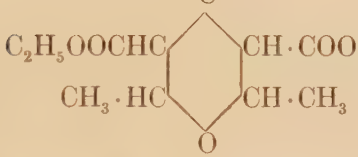
[2]) Ber. chem. Ges. XXIV, S. 111 [1891].

[3]) Ber. chem. Ges. XXXVII, S. 3745 [1904].

Auch die Versuche von Petrenko Kritschenko und Stanischawsky[1]), welche die Kondensation von Acetondicarbonsäureester mit Aldehyd in Gegenwart von Salzsäure studierten, führten zu Abkömmlingen des Pyrons und zwar zu dem Dimethyltetrahydro-γ-Pyrondicarbonsäureester:

$$C_2H_5OOCH_2C{-}CO{-}CH_2COOC_2H_5 + 2\,CH_3COH$$

$$= \begin{array}{c} O \\ \| \\ C \end{array}$$



$$+ H_2O$$

Ebenso ließ sich Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäureester aus Benzaldehyd und Acetondicarbonsäureester erhalten.

Ein Dimethyl-diphenyl-tetrahydro-γ-pyron erhielten Voländer und Hobohm[2]) aus Benzaldehyd und Diäthylketon in Gegenwart von Alkohol und Kalilauge.

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2CH_3 + 2\,(C_6H_5CHO)$$

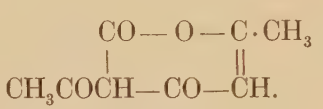
$$= C_6H_5HC \begin{array}{c} CH_3\cdot CH{-}CO{-}CHCH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ OH \qquad HO \end{array} CH\cdot C_6H_5 =$$

$$= C_6H_5HC \begin{array}{c} H_3C\cdot CH\cdot CO\cdot CH\cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ \diagdown \quad O \quad \diagup \end{array} CH\cdot C_6H_5 + H_2O$$

[1]) Ber. chem. Ges. XXIX, S. 994 [1896].

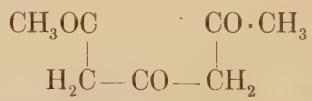
[2]) Ber. chem. Ges. XXIX, S. 1352 [1896].

Für die von Geuther 1866 als Zersetzungsprodukt des Acetessigesters gefundene Dehydracetsäure haben sowohl Oppenheim und Precht[1]) als auch Haitinger und Ostwald[2]) verschiedene Formeln angewandt. Nach Feist[3]) ist die Dehydracetsäure als Methylacetopyronon anzusehen.



Läßt man auf Dehydracetsäure Säuren, besonders Jodwasserstoffsäure, einwirken, so entsteht unter Abspaltung von Kohlendioxyd das Dimethylderivat des γ-Pyrons, die Muttersubstanz der Chelidon- und der Mekonsäure.

Dieses Dimethylpyron geht unter gewissen Umständen unter Aufnahme von Wasser in Diacetylaceton über und



läßt sich wieder rückwärts in Dimethylpyron überführen.

Guthzeit[4]) erhielt dieses auch aus Kupferacetessigester und Phosgen.

Aus dem zunächst entstehenden Dimethylpyrondicarbonsäureester läßt sich die freie Dimethylpyrondicarbonsäure nicht gewinnen, da sie sofort in statu nascenti in Kohlendioxyd und Dimethylpyron zerfällt.

---

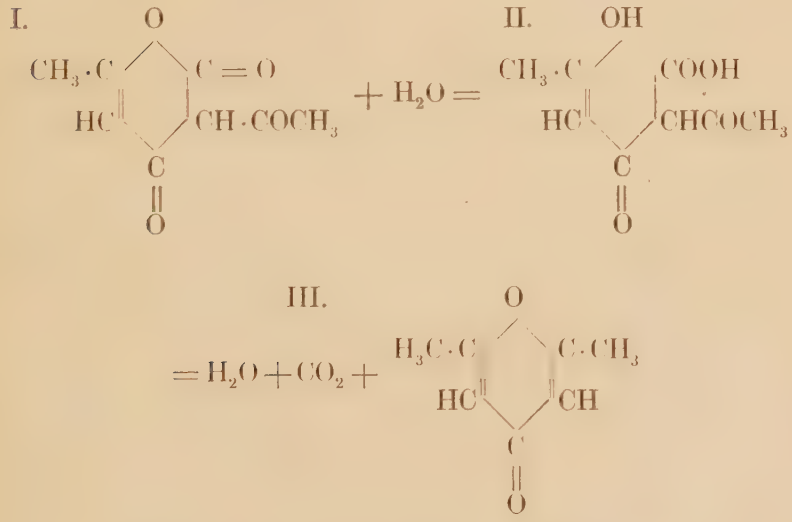
[1]) Ber. chem. Ges. IX, S. 324 [1876].

[2]) Anzeiger der Akademie der Wissenschaften (Wien) 1885 Nr. III.

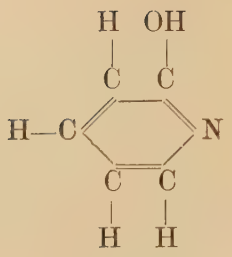
[3]) Annalen d Chem. S. 257, 253 [1890].

[4]) Ber. chem. Ges. XX, S. 130 [1887].

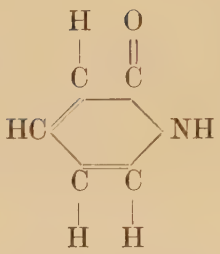
Kommt der Hydracetsäure, wie Haitinger annahm, die Formel einer Dimethylpyroncarbonsäure zu, so müßte sie unter Kohlendioxydabspaltung in Dimethylpyron übergeführt werden können. Da jedoch die Hydracetsäure unzersetzt destillierbar ist und erst unter dem Einfluß hoher Temperaturen und konzentrierter Säuren Kohlendioxyd abspaltet und in Dimethylpyron verwandelt wird, dürfte die Annahme berechtigt sein, daß die Hydracetsäure als das Lakton — Methylacetopyronon — anzusehen ist, welches durch konzentrierte Säuren unter Wasseraufnahme abgespalten wird. Die hierbei entstehende offene Ketonsäure (II) spaltet in ihrer tautomeren Form (III) Wasser und Kohlendioxyd ab, wobei Dimethylpyron entsteht.



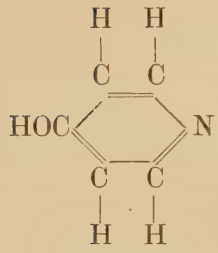
Läßt man auf α- oder γ-Pyrone Ammoniak in der Wärme einwirken, so entstehen Verbindungen, welche als Oxypyridine



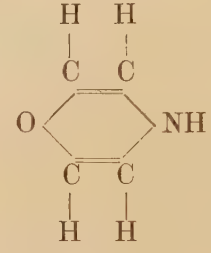
α-Oxypyridin



α-Oxypyridon



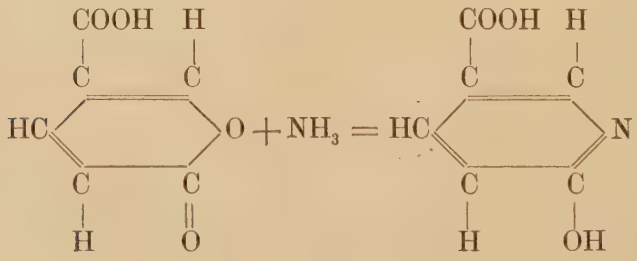
γ-Oxypyridin



γ-Oxypyridon

oder aber auch als Pyridone aufzufassen sind. Mit Sicherheit läßt es sich nicht entscheiden, welche der beiden Formeln den freien Oxyverbindungen zuzuteilen ist.

Cumarinsäure wird in Gestalt ihres Esters in Oxynikotinsäure, d. h. α-Oxy-β-pyridincarbonsäure übergeführt.



Erwärmt man Dehydracetsäure mit wässrigem Ammoniak auf 100°, so entstehen, wie Haitinger[1]) zeigte, zwei stickstoffhaltige Körper von verschiedenen Eigenschaften.

$$C_8H_8O_4 + NH_3 = C_8H_9NO_3 + H_2O \text{ oder}$$

oder

$$C_8H_8O_4 + NH_3 = C_7H_9NO + H_2O + CO_2.$$

Von diesen beiden Verbindungen ist $C_8H_9NO_3$ eine Säure, welche über ihren Schmelzpunkt erhitzt, Kohlendioxyd abspaltet und in den auch direkt entstehenden Körper von der Formel C_7H_9NO übergeht. Dieser zeigt basische Eigenschaften, gibt leichtlösliche Chlorplatinate und mit Brom ein Dibromsubstitutionsprodukt. In seinem Verhalten gleicht er vollständig dem aus chelidonsaurem Ammoniak zu erhaltenden Oxypiridin und kann seiner Zusammensetzung nach als Oxylutidin (Lutidon oder Oxydimethylpyridin) betrachtet werden. Es ist auch Haitinger gelungen, bei der Destillation mit Zinkstaub daraus Lutidin C_7H_9N, d. h. Dimethylpyridin zu erhalten. Dasselbe Lutidin erhält auch Petrenko Kritschenko[2]) aus Dimethyl-γ-Pyron und Ammoniak.

Die Lutidone zeichnen sich dadurch aus, daß sie mit Phenylhydrazin Hydrazone bilden, im Gegensatz zu Dimethylpyron, das, mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin nicht reagiert.

Die Pyrone, insbesondere das Dimethylpyron, zeichnen sich dadurch aus, daß sie mit Säuren Salze

---

[1]) Ber. chem. Ges. XVIII, S. 452 [1885].

[2]) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 64, S. 496 [1901].

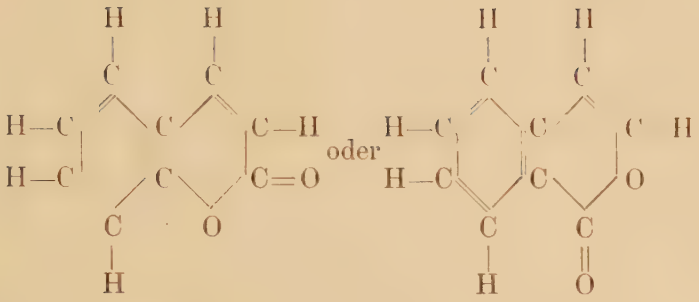
bilden, also basische Eigenschaften besitzen. Collie und Tickle[1]) haben in ihrer Arbeit über die Salzbildung des Dimethylpyrons die Auffassung von der Vierwertigkeit des ätherartig gebundenen Sauerstoffs begründet. Nach ihnen ist der Brückensauerstoff der Träger der basischen Eigenschaften der Pyrone. A. v. Bayer und Villiger[2]) haben sich in ihren bekannten Untersuchungen über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs ebenfalls mit den Pyronen beschäftigt, doch soll auf diese ausgedehnten Arbeiten hier nicht näher eingegangen werden.

Hervorzuheben ist noch die Fähigkeit des Pyrons, Salze zu addieren, so z. B. Kupferchlorid, Chlorcalcium, Quecksilberchlorid und Silbernitrat. Die Pyrone gleichen darin den Aminosäuren, deren Fähigkeit, Salze zu addieren, Strecker[3]) so interpretiert hat, daß die Carboxylgruppe das Metall, die Aminogruppe die Säure addiert.

Gegen wässerige Alkalien ist Pyron sehr unbeständig, es färbt sich gelb und gibt Aufspaltungsprodukte.

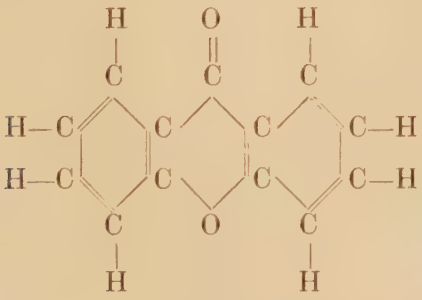
Neben diesen einfachen Pyronen sind noch eine große Reihe von Verbindungen bekannt, welche aus einem Pyron und einem oder mehreren Benzolringen zusammengesetzt zu denken sind. Die Konstitutionsformel der einfachsten dieser Körper, der Cumarine, welche einen α-Pyronring enthalten, ist nach Gabriel[4]) folgende:

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 75, S. 710 [1907].
[2]) Annal d. Chem. 322, S. 296 [1902].
[3]) Annal d. Chem. 148, S. 87 [1868].
[4]) Ber. chem. Ges. XVIII, S. 2443 [1885].



Cumarin Iso-Cumarin

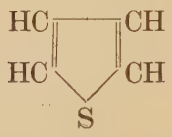
Derivate des Benzo-γ-Pyrons wie Chrysin, Luteolin, Quercetin, Fisetin u. a. sind als gelbe Pflanzenfarbstoffe weit verbreitet und wurden von Herzig, Perkin und vor allem von Kostaneki[1]) eingehend untersucht und als Oxyverbindungen des Flavons, des β-Phenyl-γ-Benzopyrons erkannt. Als Xanthon wird die Muttersubstanz einer weiteren Reihe gelber Farbstoffe der Xanthene bezeichnet, die wiederum mit den Fluoranen, den Stammsubstanzen der wichtigen Fluoresceinfarbstoffe verwandt sind. Das Xanthon ist das einfachste Dibenzo-γ-Pyron von der Formel:



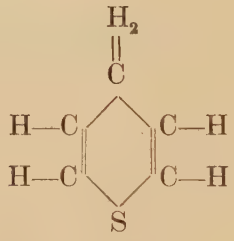
[1]) Ber. chem. Ges. XXVI, S. 2901 [1893].

Wenn ich im vorhergehenden einen kurzen Überblick über die Klasse von Verbindungen, welche in ihrem heterocyclischen sechsgliedrigen Ringsystem neben Kohlenstoff Sauerstoff enthalten, zu geben versucht habe, so soll im folgenden auf die Körper, in deren sechsgliedrigem Ring Schwefel die Stelle des Heteroatoms einnimmt, näher eingegangen werden.

Wie wir wissen, läßt sich beim Erhitzen von bernsteinsaurem Natron mit Phosphortrisulfid nach Vollhard und Erdmann[1]) Thiophen



erhalten. Versuche in ähnlicher Weise aus Glutarsäure mit Phosphortrisulfid das Ringhomologe des Thiophens, das Penthiophen



darzustellen, ergaben nach Viktor Meyer[2]) nur geringe Mengen alkaliunlöslicher Öle, so daß eine nähere Untersuchung, ob in der Tat Penthiophen vorlag, unterbleiben mußte.

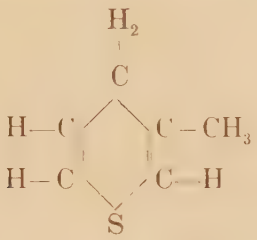
[1]) Ber. chem. Ges. XVIII, S. 454 [1885].

[2]) Die Thiophengruppe 1888 von V. Meyer.

Etwas günstiger liegen die Verhältnisse bei der α-Methylglutarsäure

$$COOH \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2COOH,$$

welche aus dem Cyanhydrin der Lävulinsäure erhalten wird. Bei der Destillation dieser Dicarbonsäure mit Phosphortrisulfid erhielt Krekeler[1]) ein Ringhomologes des Penthiophens, das β-Methylpenthiophen:



Dieses gibt eine Reihe charakteristischer Farbenreaktionen in ähnlicher Weise wie das Thiophen. Bringt man eine Spur der Substanz mit Eisessig, Isatin und Schwefelsäure zusammen, so tritt analog der Indopheninreaktion des Thiophens eine intensiv dunkelgrüne Färbung ein. Ferner gibt das Methylpenthiophen die Laubenheimersche Reaktion: mit Schwefelsäure und Phenanthrenchinon in Eisessig dunkelblaue Färbung. Läßt man Thiophosgen, Desoxybenzoin und Natriumamalgam aufeinander einwirken, so erhält man nach Bergreen[2]) als Reaktionsprodukt einen gelben Körper, und zwar den einfachsten Vertreter der von Viktor Meyer[3]) untersuchten Desaurine. Sie sind schön goldgelb gefärbt und lösen sich in konzentrierter

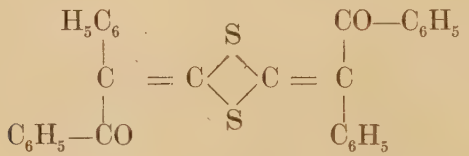
[1]) Ber. chem. Ges. XIX, S. 3268 [1886].
[2]) Ber. chem. Ges. XXI, S. 350 [1888].
[3]) Ber. chem. Ges. XXI, S. 353 [1888].

Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Aus dieser Lösung fällt Wasser das unveränderte Desaurin wieder aus.

Eine von V. Meyer und H. Wege[1]) gefundene Methode zur Darstellung des Desaurins: Erhitzen des Desoxybenzoins mit Ätzkali und Schwefelkohlenstoff lieferte eine gute Ausbeute.

Das Verhalten dieses Körpers deutet darauf hin, daß die ihm nach der Analyse zukommende Formel $C_6H_5CCSCOC_6H_5$ verdoppelt werden muß, was auch eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigte.

Ein Bild von der Konstitution des einfachsten Desaurins gibt uns die von V. Meyer[2]) aufgestellte Formel:



Ihre Richtigkeit zu beweisen ist V. Meyer und seinen Schülern nicht geglückt. Auch Wachter[3]) erzielte bei seinen Versuchen nicht den gewünschten Erfolg.

Mit Jodwasserstoff erhitzt, lieferte Desaurin Stilben, das auch bei der Zinkstaubdestillation des Desaurins entstand.

Die Versuche Wachters, die Ketongruppe -CO- mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin nachzuweisen, blieb erfolglos; auch bei seinen Bemühungen, den

---

[1]) Ber. chem. Ges. XXIV, S. 3535 [1891].
[2]) Ber. chem. Ges. XXV, S. 1728 [1892].
[3]) Ber. chem. Ges. XXV, S. 1728 [1892].

Schwefel im Desaurin durch Sauerstoff zu ersetzen, kam er zu keinem positiven Resultat. Bei dem Versuch, ihn mittelst Zinkstaub und Essigsäure zu reduzieren, blieb der Körper völlig intakt, wie er auch durch Phosphoroxychlorid nicht chloriert werden konnte. Außer Dibenzylketon ließ V. Meyer[1]) noch Chlordesoxybenzoin, Methyl- und Phenyldesoxybenzoin, Thionylbenzylketon und Tolylbenzylketon auf Ätzkali und Schwefelkohlenstoff einwirken, wobei die Homologen des Desaurins entstanden, die sich ebenfalls durch prächtige Farbenreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure auszeichneten.

Es zeigte sich bei diesen Versuchen, daß die Bildung der Desaurine bedingt ist durch die Anwesenheit einer der Ketongruppe benachbarten Methylengruppe; da es nicht möglich war, vom Methylbenzoin $C_6H_5COCH(OCH_3)C_6H_5$ ausgehend zu einem Desaurin zu gelangen.

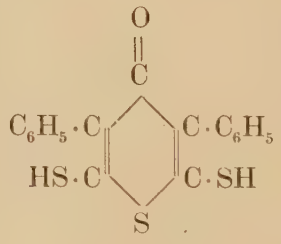
Von der Überlegung ausgehend, daß Ketone, welche zwei dem Carbonyl benachbarte Methylengruppen besitzen, unter Bildung desaurinähnlicher Verbindungen reagieren würden, haben H. Apitzsch und Metzger[2]) das Verhalten des Dibenzylketons gegen Ätzkali und Schwefelkohlenstoff untersucht und dabei das Kaliumsalz einer zweiwertigen schwefelhaltigen Säure von der angeblichen Zusammensetzung $C_{15}H_{12}OS_3$ erhalten. Die Säure zeigt die Eigenschaften eines Phenols, da sie Äther und Ester bildet. Eine Nachprüfung der Metzgerschen Analysen durch Apitzsch

---

[1]) Ber. chem. Ges. XXI, S. 354 [1888].

[2]) Ber. chem. Ges. XXXVII, S. 1599 [1904].

und Freymuth[1]) führte zu dem Ergebnis, daß der freien Säure nicht obige, sondern eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Formel, also $C_{17}H_{12}OS_3$ zukommt. Diese Formel, welche man in $C_{17}H_{10}OS(SH)_2$ auflösen kann, wurde an einer größeren Anzahl von Derivaten, Salzen, Äthern und Estern geprüft und für richtig befunden. Der Sauerstoff war sicherlich noch in Form der Carbonylgruppe vom Dibenzylketon her vorhanden, obowhl ein direkter Nachweis mittelst der üblichen Ketonreagentien nicht gelang. Zwei Phenylgruppen konnten ebenfalls aus dem Dibenzylketon stammen, so daß man obige Formel weiter auflösen konnte in $(C_6H_5)_2(SH)_2C_4COS$. Da der Körper relativ beständig war, das eine Schwefelatom sich bei der Reduktion als fester gebunden zeigte als die zwei anderen, welche in Form von Schwefelwasserstoff abgespalten wurden, so glaubten Apitzsch und Freymuth nicht fehl zu gehen, wenn sie den aus Dibenzylketon, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali entstandenen alkalilöslichen Körper als ein Ketoderivat des hypothetischen Penthiophens, das ich bereits erwähnt, ansprachen und ihm mit Rücksicht auf sein sonstiges chemisches Verhalten die Formel



zuerteilten.

---

[1]) Ber. chem. Ges. XXXVIII, S. 2888 [1905].

Die Bildung dieses Körpers ließ sich nach folgenden Gleichungen leicht ableiten:

I. $C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5 + 2\,CS_2 + 4\,KOH$

$$= \begin{array}{c} CO \\ / \quad \backslash \\ C_6H_5C \quad C\cdot C_6H_5 \\ \| \quad \| \\ SC \quad CS \end{array} + 2\,K_2S + 4\,H_2O.$$

II.

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ / \quad \backslash \\ C_6H_5\cdot C \quad C\cdot C_6H_5 \\ \| \quad \| \\ SC \quad CS \end{array} + 2\,K_2S$$

$$= \begin{array}{c} C \\ / \quad \backslash \\ C_6H_5C \quad C\cdot C_6H_5 \\ \| \quad \| \\ KS{-}C \quad C{-}SK \\ \backslash \quad / \\ KS \quad SK \end{array} = \begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ / \quad \backslash \\ C_6H_5C \quad C\cdot C_6H_5 \\ \| \quad \| \\ KS\cdot C \quad C\cdot SK \\ \backslash \quad / \\ S \end{array} + K_2S$$

oder:

III.

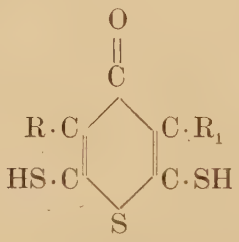
$$\begin{array}{c} O \\ | \\ C \\ / \quad \backslash \\ C_6H_5C \quad C\cdot C_6H_5 \\ SC \quad CS \end{array} + K_2S = \begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ / \quad \backslash \\ C_6H_5C \quad C\cdot C_6H_5 \\ KSC \quad CSK \\ \backslash \quad / \\ S \end{array}$$

Ob die Reaktion in der Tat unter Bildung der in Gleichung II. angenommenen Zwischenprodukte, oder ohne sie verläuft, konnte freilich nicht entschieden werden. Für die Richtigkeit der für den Körper

$C_{17}H_{12}OS_3$ aufgestellten Konstitutionsformel resp. der Reaktionsgleichung sprechen jedoch vor allem noch folgende Tatsachen. Wie Apitzsch und Freymuth an einer großen Anzahl von Beispielen nachgewiesen haben, reagieren nämlich alle untersuchten Ketone von der allgemeinen Formel

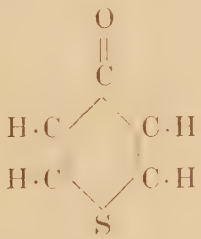
$$RCH_2COCH_2R_1$$

in analoger Weise mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali wie Dibenzylketon unter Bildung alkalilöslicher Substanzen von der allgemeinen Formel:



R und R_1 können in dieser Formel Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Reste bedeuten. Die entstandenen Verbindungen gleichen in ihrem chemischen Verhalten völlig dem aus Dibenzylketon erhaltenen. Das so gewonnene, reiche analytische Material dürfte eine gute Stütze für die Richtigkeit obiger Annahmen bilden, zumal es Apitzsch und G. A. Bauer, wie hier kurz mitgeteilt sei, inzwischen nachzuweisen gelungen ist, daß in den bereits von Apitzsch und Metzger (l. c.) erwähnten Belichtungsprodukten der roten Säure Sulfide vorliegen, die auf anderem Wege d. h. durch geeignete Oxydationsmittel ebenfalls leicht erhalten und auch leicht wieder in die ursprünglichen Thiophenole übergeführt werden können.

Durch energische Oxydation mittelst Hydroperoxyd entstehen, wie Apitzsch und Bauer demnächst zeigen werden, aus den Alkali- und Bariumsalzen die entsprechenden Salze von Sulfosäuren, die sich auch als freie Säuren isolieren lassen. Betrachtet man die bei der Reaktion zwischen Ketonen-, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali entstehenden Verbindungen als Derivate des hypothetischen Penthiophens, oder was kürzer und prägnanter sein dürfte, als Derivate des bis jetzt noch nicht bekannten Thiopyrons:



so steht auch ihr Verhalten gegen Jodwasserstoff damit im besten Einklang.

Wie schon früher erwähnt, besitzt das Pyron basische Eigenschaften, es bildet mit Säuren Salze. In gleicher Weise bildet auch die aus Dibenzylketon dargestellte Säure mit Jodwasserstoff ein Salz, wenn man ihre Lösung in Eisessig mit Jodwasserstoff versetzt. Leider ist dieser als Thioniumsalz zu bezeichnende, schöne, kristallisierte Körper so labiler Natur, daß er bereits beim Auswaschen und Trocknen wieder in die Komponenten zerfällt, eine Analyse daher noch nicht ausgeführt werden konnte.

Ich habe bereits angeführt, daß ein direkter Beweis für die Anwesenheit einer Carbonylgruppe nicht gelang. Auch dieses Verhalten stimmt mit der an-

genommenen Formel eines Pyrons, welches, wie bekannt, nicht mit Ketonreagentien reagiert, überein. Es lag nahe, daran zu denken, durch reduzierenden Abbau die aus Methyläthylketon entstandene Säure in das bereits bekannte β-Methyl-Penthiophen überzuführen und so die Richtigkeit des im vorhergehenden Gesagten zu beweisen. Leider ist aber gerade bei Verwendung von Methyläthylketon die Ausbeute an Thiophenol sehr schlecht, so daß auf die Inangriffnahme der ohnehin viel Material verlangenden Reduktionsversuche vorläufig verzichtet werden mußte.

Die bei der Reaktion zwischen den Ketonen, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali entstehenden Säuren sind zwar schön orangerot gefärbte Substanzen, besitzen aber keinen Farbstoffcharakter.

Da es wahrscheinlich schien, daß man durch Einführung geeigneter Gruppen wirkliche Farbstoffe erhalten würde, und es überhaupt von Interesse sein mußte, das Verhalten substituierter Ketone gegen Schwefelkohlenstoff und Ätzkali kennen zu lernen, sollte zunächst der Versuch gemacht werden, die genannten Reagentien auf das von Manchot[1]) beschriebene p-Dinitrodibenzylketon einwirken zu lassen. Leider stellten sich dem unvorhergesehene Schwierigkeiten entgegen. Es gelang nämlich auch bei peinlichster Innehaltung der von Manchot und Krische (l. c.) angegebenen Versuchsbedingungen nicht, ein einheitliches Produkt, das als reines p-Dinitrodibenzylketon hätte angesprochen werden können, zu gewinnen. Andererseits schien es aber aussichtslos, mit einem

[1]) Annal d. Chem. 337, S. 176 [1904].

nicht näher definierten Ausgangsprodukt an die Lösung obiger Aufgabe heranzutreten.

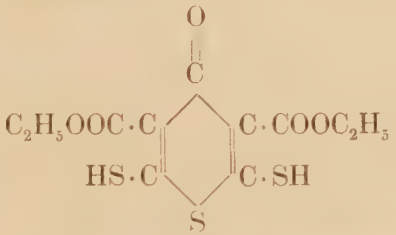
Da auch eine briefliche Auseinandersetzung mit Herrn Professor Manchot keine Klarheit über die Natur der bei der Nitrierung von Dibenzylketon entstehenden Produkte brachte, wurde von weiteren Versuchen in dieser Richtung Abstand genommen.

Ein geeignetes Material zum Studium der in diesen Blättern behandelten Thiopyronsynthese mit Hilfe substituierter Ketone, mußte nun im Acetondicarbonsäureester

$$C_2H_5OOCCH_2COCH_2COOC_2H_5$$

vorliegen.

War die von Apitzsch und Freymuth gegebene Erklärung der Reaktion zwischen Ketonen, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali richtig, so war aus Acetondicarbonsäureester unter den gleichen Bedingungen die Bildung einer Diestersäure von der nebenstehenden Formel zu erwarten.



Und in der Tat läßt sich diese Säure aus Acetondicarbonsäureester in guter Ausbeute ohne besondere Schwierigkeit darstellen. Es war von großer Wichtigkeit, das Verhalten dieser Verbindung insbesondere bei der Verseifung kennen zu lernen, da die Bildung einer vierbasischen Säure wiederum neues, wertvolles, analytisches Beweismaterial bringen mußte. Diese

neuen Säuren mußten aber im engsten, genetischen Zusammenhang mit der aus Diäthylketon dargestellten stehen, da sie ja als Oxydationsprodukte der letzteren aufzufassen sind. Ferner war es nicht ausgeschlossen, daß man durch Kohlendioxydabspaltung zu einfacheren Thiopyronderivaten gelangen würde, wenn auch die Wahrscheinlichkeit, auf diesem Wege die aus Aceton zu erwartende Säure zu erhalten, wegen der Zersetzlichkeit der letzteren keine große sein konnte. Die nach Verseifung und einseitiger Kohlendioxydabspaltung zu erwartende dreibasische Säure mußte mit der aus Methyläthylketon gebildeten in Zusammenhang stehen und eventuell diese durch Oxydation in jene übergeführt werden können.

Leider bot auch dieser Versuch wenig Aussicht auf Erfolg, da nach den Untersuchungen von Krekeler[1]) die Stammsubstanz, das Methylpenthiophen, bei dem Versuch, sie zu einer Carbonsäure zu oxydieren, völlige Zerstörung erleidet.

Die von anderer Seite nach dieser Richtung angestellten Versuche sind auch, wie zu erwarten war, bis jetzt negativ ausgefallen. Trotz dieser zu gewärtigenden Schwierigkeiten erschien ein eingehendes Studium der aus Acetondicarbonsäureester dargestellten Säure und ihrer Derivate sehr erwünscht. Ich habe mich auf Veranlassung von Herrn Dr. Apitzsch dieser Aufgabe unterzogen und teile im folgenden das Ergebnis meiner Arbeit mit.

Die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion zwischen Keton $RCH_2COCH_2R_1$, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali verläuft, ist abhängig von dem Charakter von R und R_1.

[1]) Ber. chem. Ges. XIX, S. 3268 [1886].

Die negativen Phenylgruppen beeinflussen, wie aus den Versuchen von Apitzsch und Freymuth hervorgeht, die Reaktion in günstigem Sinne. Ebenso tun dies die beiden Carboxäthylgruppen des Acetondicarbonsäureesters.

Trägt man in eine Lösung von Acetondicarbonsäureester in Schwefelkohlenstoff gepulvertes Ätzkali ein, so erfolgt unter Aufsieden des Schwefelkohlenstoffs eine lebhafte Reaktion. Aus dem mit Wasser aufgenommenen Reaktionsprodukt läßt sich nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs und des unveränderten Acetondicarbonsäureesters mittelst verdünnter Mineralsäuren die freie Säure $C_{11}H_{12}O_5S_3$ unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung abscheiden.

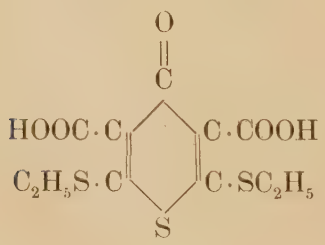
Die zunächst noch stark mit harzigen Nebenprodukten verunreinigte Substanz läßt sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Essigäther in Gestalt hellgoldgelber, sehr dünner Kristallblättchen rein erhalten. Sie löst sich spielend leicht in wässerigen und alkoholischen Alkalien, Ammoniak, Alkalicarbonaten unter Bildung zweibasischer schwachgelb gefärbter Salze. Auch beim Eintragen der Säure in eine wässerige Suspension von Baryumcarbonat erfolgt Lösung. Durch Silbernitrat wird aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure ein ziemlich zersetzliches amorphes Silbersalz von hellgelber Farbe gefällt, das sich in überschüssigem Ammoniak löst. Die Salze setzen sich mit Halogenalkylen leicht zu farblosen Äthern um, die sich wegen ihrer Beständigkeit und wegen ihrer Löslichkeitsverhältnisse besonders gut zur Bestimmung ihrer Molekulargröße eigneten. Mit Säurechloriden entstehen Ester, die weit weniger beständig und schwachrosa gefärbt sind.

Kocht man die Säure mit wässerig-alkoholischem Kali unter Druck (am besten im Dampftopf bei 3 Atmosphären), so erhält man ein vierbasisches Kaliumsalz, das sich in Alkohol nicht mehr löst.

Säuert man die wässrige Lösung dieses Salzes mit verdünnten Mineralsäuren an, so fällt zunächst ein saures Salz aus, das aber nicht rein gewonnen wurde, da es bereits mit freier verseifter Säure vermischt ist. Dabei ist deutlich eine langsame Gasentwicklung zu beobachten. Gibt man jedoch zu der wässerigen Lösung des Verseifungsproduktes zunächst Eisessig, so wird auf Zusatz von verdünnter Mineralsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd sofort eine gelbe Säure abgeschieden, die kein saures Salz enthielt und sich als dreibasisch erwies. Die freie vierbasische Säure ist demnach überhaupt nicht beständig.

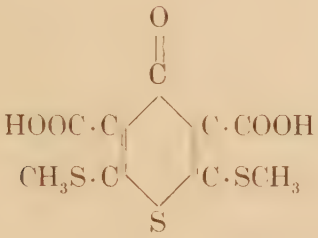
Aus dem bei der Verseifung entstehenden vierbasischen Kaliumsalz erhält man beim Behandeln mit Halogenalkyl wasserlösliche Produkte, die sich als Kaliumsalz einer zweibasischen Äthersäure erwiesen, aus deren wässeriger Lösung Salzsäure die freie Äthersäure abschied. Die auf diesem Wege mittelst Bromäthyl erhaltene Säure ist isomer mit der ursprünglichen Säure $C_{11}H_{12}O_5S_3$.

Ihr muß die Formel



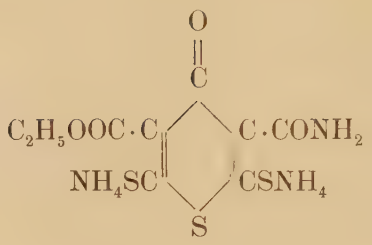
zukommen. Sie ist farblos und zeigt einen höheren Schmelzpunkt als ihr Isomeres.

Aus Jodmethyl und dem Verseifungsprodukt der Säure $C_{11}H_{12}O_5S_3$ wurde analog die Dimethyläther-dicarbonsäure in schwachgelb gefärbten Kristallen erhalten, der sicher die Konstitution



zukommen muß, da aus ihrem farblosen Silbersalz mit Jodäthyl sich der gleiche Körper darstellen läßt, der aus dem Alkalisalz, der ursprünglichen Säure mit Jodmethyl erhalten wird. Zu weiterem Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme wurde das vierbasische Kaliumsalz des Verseifungsproduktes in das vierbasische Silbersalz übergeführt und aus diesem mit Jodäthyl die gleiche Tetraäthylverbindung dargestellt, wie sie aus der ursprünglichen Säure, resp. deren Kaliumsalz mittelst Bromäthyl gewonnen worden war.

Alkoholisches Ammoniak verwandelt bei gewöhnlicher Temperatur die freie ursprüngliche Säure in das normale Ammoniumsalz, das man mit Äther aus der alkoholischen Lösung isolieren kann. Erhitzt man dagegen die Säure mit alkoholischem Ammoniak im Rohr kurze Zeit, so entsteht zunächst das Ammoniumsalz einer amidierten Estersäure von der Formel:



das im Gegensatz zum normalen Ammoniumsalz in Alkohol schwer löslich, sich deshalb von diesem leicht trennen läßt. Die dem Salze zugrunde liegende freie Säure wurde nicht isoliert. Dagegen wurde die bei längerem Erhitzen der Säure $C_{11}H_{12}O_5S_3$ mit alkoholischem Ammoniak entstehende Diamidosäure in Gestalt ihres Ammoniumsalzes und in freier Form dargestellt und analysiert.

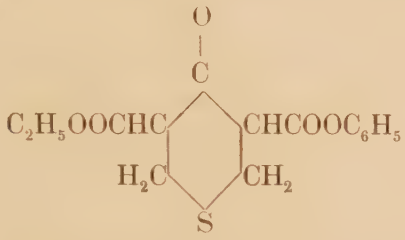
Ein Ersatz der beiden Sulfhydryle durch Amidogruppen oder des Brückenschwefels durch NH, der für die Untersuchung von ganz besonderer Bedeutung gewesen wäre, ließ sich leider bisher nicht erreichen.

Die bereits erwähnte, beim Ansäuern des Verseifungsproduktes entstehende dreibasische Säure wurde zu ihrer Charakterisierung in das dreibasische normale Kaliumsalz übergeführt. Es wurden außerdem eine Dimethyl- und eine Diäthylverbindung von ihr dargestellt, welche sauren Charakter hatten und, da sie über das dreibasische Natriumsalz, nicht aber über das Silbersalz bereitet worden waren, sicherlich nach Analogie der aus dem vierbasischen Kaliumsalz erhaltenen Äthersäure konstituiert wären.

Die gleiche dreibasische Säure entstand auch als die Säure $C_{11}H_{12}O_5S_3$ bei ca. 150°—160° der Kalischmelze unterworfen wurde. Die Ausbeute war hier-

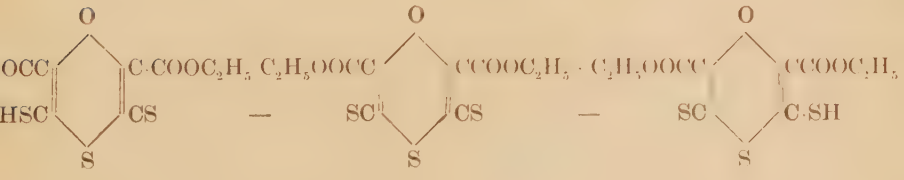
bei sehr gering, da der größte Teil der angewandten Säure völlig zerstört wurde.

Mit Zinkstaub und Salzsäure wurde die Säure in alkoholischer Lösung zu einem alkaliunlöslichen Tetrahydroprodukt reduziert, dem, nach der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung zu urteilen, wohl die Formel



zukommt. Die Ausbeuten waren leider so gering, daß vorläufig auf eine nähere Untersuchung des interessanten Körpers verzichtet werden mußte.

Oxydationsmittel wirken auf die aus Acetondicarbonsäureester erhaltene Säure in derselben Weise ein, wie auf die aus Dibenzylketon dargestellte. Da, wie schon gesagt, die Oxydationsprodukte dieser Verbindung zurzeit von Apitzsch und Bauer eingehender bearbeitet werden, habe ich mich auf den Versuch beschränkt, Salpetersäure in Eisessig auf meine Säure einwirken zu lassen und dabei einen Körper erhalten, dem wahrscheinlich die Konstitution eines Sulfids folgender Zusammensetzung zukommen dürfte:



Betrachtet man das Ergebnis meiner Versuche über die aus Acetondicarbonsäureester dargestellte Säure, so dürfte man wohl die Berechtigung der im vorhergehenden für diese Verbindung aufgestellte Konstitutionsformel anerkennen.

Nach der beim Pyron gebräuchlichen Nomenklatur ist demnach das sauere Produkt der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Acetondicarbonsäureester zu bezeichnen als Diäthylester der aa_1-Dithyol-γ-thiopyron-$\beta\beta_1$-dicarbonsäure.

Im Anschluß an meine Versuche mit Acetondicarbonsäureester sei kurz noch erwähnt, daß die Erwartung bei analoger Behandlung von Acetessigester zu dem Äthyläther einer Disulfhydrylmonocarbonsäure des γ-Pyrons zu gelangen, sich nicht erfüllte. Acetessigester reagiert zwar auch lebhaft mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali, bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurden jedoch nur schmierige, nicht kristallisierbare Öle erhalten, deren nähere Untersuchung aussichtslos erschien. Man darf sich über diesen Mißerfolg nicht wundern, zieht man den Umstand in Betracht, daß Acetessigester bei Gegenwart von Alkali in der Enolform reagiert.

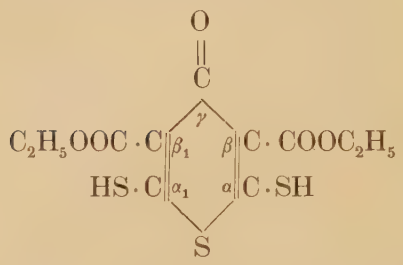
Ebensowenig hatte ein Versuch, aus einem Reaktionsprodukt von Chloraceton mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali einen wohl charakterisierten Körper herauszuarbeiten, Erfolg.

Wie bereits öfters erwähnt, war es bisher nicht gelungen, in den untersuchten Verbindungen die Carbonylgruppe einwandsfrei nachzuweisen. Da es sich bei den dahingehenden Versuchen hauptsächlich um die aus Dibenzylketon dargestellte Säure handelte,

und bei dieser die beiden dem Carbonyl benachbarten Phenylgruppen eine sterische Hinderung verursachen konnten, habe ich gesucht, ausgehend vom Dimethyläther der aus Methyläthylketon erhaltenen Säure, bei dem auch der eventuell störende Einfluß der Sulfhydrylgruppen durch die Methylierung zurückgedrängt sein konnte, ein Oxim, Hydrazon oder Semicarbazon darzustellen, was aber nicht gelang. Entweder wurde das unveränderte Ausgangsprodukt zurückerhalten, oder es war tiefergreifende Zersetzung eingetreten, die an dem verhältnismäßig schwer zu beschaffenden Material nicht weiter verfolgt werden konnte. Im übrigen steht auch, wie schon erwähnt, dieses Verhalten im besten Einklang mit der Pyronformel.

Experimenteller Teil.

Darstellung des $\alpha\alpha'$-Dithiolthiopyron-$\beta\beta_1$-Dicarbonsäureesters.



Zur Gewinnung der Verbindung $C_{11}H_{12}O_5S_3$ hat sich folgendes Verfahren bei zahlreichen Darstellungen am besten bewährt. Der Acetondicarbonsäureester, ein von C. A. F. Kahlbaum, Berlin bezogenes Präparat, wurde in Portionen von 50 g verarbeitet. Diese Menge wurde mit 250 g Schwefelkohlenstoff zweckmäßig in einem Erlemeyerkolben von ca. 800 cm^3 gemischt und hierzu 150 g bestes gepulvertes Ätzkali in kleinen Portionen zugegeben. Es tritt sofort unter Rotfärbung des eingetragenen Ätzkalis eine lebhafte Reaktion ein, die durch eventuelles Eintauchen des Kolbens in Eiswasser derart geregelt wird, daß einerseits ein zu starkes Abkühlen, andererseits ein zu heftiges Sieden und Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs vermieden wird. Gewöhnlich nahm nach dem Eintragen von

ca. 50 g Ätzkali, die sich vorübergehend hellerfärbende Masse eine breiige Konsistenz an. Unter recht kräftigem Schütteln wurde der Rest des Ätzkalis nach und nach zugegeben und schließlich der mit einem Rückflußkühler verbundene Kolben bei Zimmertemperatur unter öfterem kräftigen Schütteln so lange stehen gelassen, bis die unter Aufsieden des Schwefelkohlenstoffs stattfindende Reaktion ein Ende gefunden hatte, was meist ca. 2 Stunden in Anspruch nahm. Das eine orangerote, feste Masse bildende Reaktionsprodukt wurde sodann mit wenig kaltem Wasser und Eisstückchen gelöst. Die rotbraune Salzlösung wurde zunächst von dem unverbrauchten Schwefelkohlenstoff im Scheidetrichter getrennt, um den Rest des Schwefelkohlenstoffs und eventuell noch gelösten Acetondicarbonsäureester zu entfernen, noch zwei- bis dreimal mit Äther ausgeschüttelt und schließlich durch einstündiges Durchsaugen eines kräftigen Luftstromes vom Äther befreit. Die so vorbereitete Lösung wurde unter guter Kühlung mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure versetzt und während Ströme von Schwefelwasserstoff entwichen, schied sich die Säure $C_{11}H_{12}O_2S_3$ als halbfeste, schwammige Masse ab. Nach ein- bis zweistündigem Stehen in der Kälte hatte sie soweit kristallinische Form angenommen, daß sie sich gut auf glattem Filter filtrieren und mit wenig Eiswasser auswaschen ließ. Hierauf wurde die Masse auf Ton gut abgepreßt und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt zuerst zwei- bis dreimal aus möglichst wenig siedendem Essigäther, schließlich noch aus Chloroform und Petroläther umkristallisiert. Die Substanz bildet dann ein leuchtend goldgelbes Kristallpulver, das aus flachen unregelmäßigen Blättchen be-

steht. Beim Erhitzen im Röhrchen zeigt die Substanz keinen scharfen Schmelzpunkt; schon bei ca. 118° beginnt sie zu sintern und schmilzt erst bei 130°. Taucht man das Schmelzröhrchen in ein auf ca. 120° vorgewärmtes Bad, so schmilzt die Substanz ziemlich scharf bei 133°. Ein Versuch, sie durch Kristallisation zu zerlegen, zeigte ihre Einheitlichkeit, da die erhaltenen Fraktionen die gleichen Schmelzpunkterscheinungen zeigten.

Die Verbindung löst sich im Benzol, Chloroform, Aceton, Essigäther sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol, Äther und Eisessig. Sie ist unlöslich in Ligroin und Petroläther. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heißem leichter löslich; doch zeigte es sich, daß sie sich in heißem Wasser allmählich zersetzt, so daß sie daraus nicht umkristallisiert werden konnte.

Die Ausbeute schwankte innerhalb ziemlich weiter Grenzen; sie betrug im Durchschnitt aus 100 g Acetondicarbonsäureester ca. 75—80 g Rohprodukt und 50 g reinste Substanz. Im günstigsten Fall wurden aus 100 g Ester 65 g reinste Säure erhalten, was 41% der theoretischen Ausbeute entsprechen würde.

Zum Aufarbeiten der beim Umkristallisieren erhaltenen Mutterlauge empfiehlt es sich, diese möglichst weit einzuengen, wobei man einen mit sirupösen Schmieren verunreinigten Kristallbrei erhält, welcher auf Tontellern in einen mit Essigäther beschickten Exsiccator gebracht wird. Mit Hilfe der Ätherdämpfe wird die schmierige Mutterlauge vom Ton leicht aufgesaugt, und so die Substanz verhältnismäßig rein erhalten. Dieses Reinigungsverfahren ist seiner Zeit schon von Skraup[1]) (s. auch Hans Meyer, Analyse

[1]) Wiener Monatshefte für Chemie IX, 794 [1888].

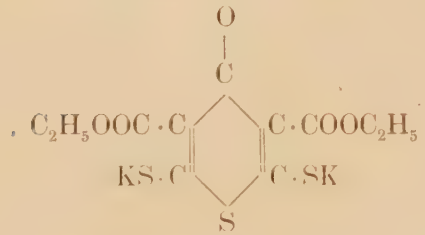
organischer Verbindungen S. 14), angegeben worden und kann für ähnliche Fälle nur dringend empfohlen werden.

Die aus Chloroform und Petroläther umkristallisierte Substanz enthielt keine Kristallflüssigkeit. Vorsichtshalber wurde sie vor der Analyse 2 Stunden im luftverdünnten Raum bei ca. 90° erhitzt, wobei keine Gewichtsabnahme konstatiert werden konnte.

0,0942 g Subst. = 0,1432 CO_2, 0,0316 H_2O,
0,1284 g „ = 0,1962 CO_2, 0,0406 H_2O,
0,1298 g „ = 0,2832 $BaSO_4$,
$C_{11}H_{12}O_5S_3$ Ber.: C 41,25% H 3,75% S 30,03%,
Gef.: C 41,46% H 3,76% S 29,96%,
C 41,67% H 3,54%.

Salze des $\alpha\alpha'$-Dithiolthiopyron-$\beta\beta'_1$-Dicarbonsäureesters $C_{11}H_{12}O_5S_3$.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes



wurde die wässerige Lösung von 1 g Säure und der berechneten Menge Kaliumcarbonat (0,432 g) im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Die so erhaltene kristallinische Masse wurde mit wenig Alkohol aufgenommen, event. filtriert und mittelst absoluten Äthers das Kaliumsalz abgeschieden. Durch wiederholtes Umkristallisieren erhielt man das Salz völlig rein als

schwachgeblich gefärbte, im Alkohol und Wasser überaus lösliche Kristallwarzen, welche ein Molekül Kristallalkohol enthalten. Die Ausbeute betrug 1,1 g.

I. Alkoholbestimmung.

0,533 g Substanz bis zur Gewichtskonstanz im heißen Luftstrom bei 120° getrocknet: Gewichtsverlust = 0,047 g.

$C_{11}H_{10}O_5S_3K_2 + C_2H_5OH$ = Ber.: Alkohol 9,4,
Gef.: „ 8,8.

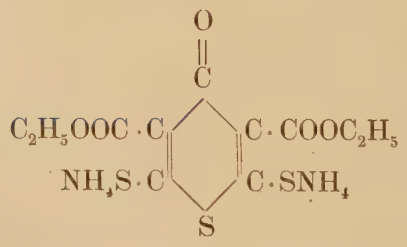
II. Kaliumbestimmung der kristallalkoholfreien Substanz.

0,242 g Subst. = 0,1054 g K_2SO_4,
0,4811 g „ = 0,2102 g K_2SO_4
$C_{11}H_{10}O_5S_3K_2$ = Ber.: 19,75% Kalium
Gef.: 19,56% „
19,62% „

III. Kaliumbestimmung der ein Molekül Kristallalkohol enthaltenden Substanz.

0,5698 g Subst. = 0,2282 g K_2SO_4
$C_{11}H_{10}O_5S_3K_2 + C_2H_5OH$ = Ber.: 17,75% K.
Gef.: 17,99% K.

Ammoniumsalz.



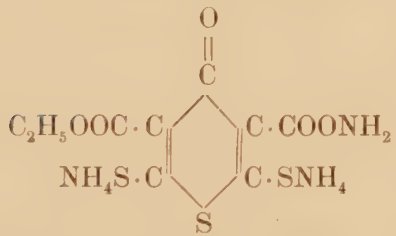
Die Lösung des Thiophenols in wenig alkoholischem Ammoniak wurde mit absolutem Äther versetzt, wobei

sich das Ammonsalz zunächst als feste Gallerte abschied, die allmählich in kristallisierten Zustand überging. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol und Äther erhielt man völlig reine Kristalle von gelber Farbe, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak verlieren, und deshalb in einer Ammoniakatmosphäre über Natronkalk getrocknet wurden. Die Bestimmung des Ammoniakgehaltes wurde nach der Methode von Dumas ausgeführt.

0,086 g Subst. = 6,1 cm³ N (15°, 740 mm),
0,1264 g „ = 10,9 cm³ N (17°, 743 mm),
$C_{11}H_{12}O_5S_3N_2$ = Ber.: N 7,9%,
Gef.: N 8,08%,
„ N 7,74%.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Säure $C_{11}H_{12}O_5S_3$.

Ammoniumsalz $C_9H_{15}O_5S_3N_3$.



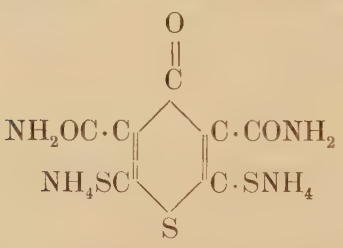
Erhitzt man das Thiophenol mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak 4 Stunden lang im Einschlußrohr, so scheidet sich eine kristallinische Masse aus, welche auf einem Filter gesammelt und gut mit Alkohol ausgewaschen wurde. Dabei blieb ein Teil als unlöslich zurück. Aus der wässerigen Lösung dieses Rückstandes schied man mittelst Alkohol und Äther eine in schönen Tetraedern mit gebogenen Flächen

kristallisierende Substanz ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig Wasser, Alkohol und Äther sich als Ammonsalz obiger Zusammensetzung erwies.

0,1896 Subst. = 21,7 cm³ N (15°, 734 mm)
0,1580 „ = 17,9 cm³ N (11°, 732 mm)
0,1147 „ = 0,2428 $BaSO_4$
$C_9H_{15}O_5S_3N_3$ = Ber.: N 12,94% S 29,56%
Gef.: N 12,94% S 29,07%
N 13,01%.

Der beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak in Alkohol löslich gebliebene Teil war nach der Analyse unverändertes Ammonsalz.

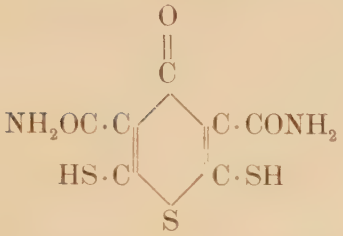
Ammonsalz des Diamids $C_7H_{12}O_3S_3N_4$.



Um dieses darzustellen, erhitzte man das Thiophenol mit alkoholischem Ammoniak im Einschlußrohr 8 Stunden lang auf 120°. Die abgeschiedenen Kristalle wurden mit Alkohol ausgewaschen und aus Wasser, Äther und Alkohol umkristallisiert. Das Salz verliert leicht Ammoniak und wurde für die Analyse in einer Ammoniakatmosphäre über Natronkalk getrocknet. Es bildet kleine, gut ausgebildete, schwachgelblich gefärbte, rhomboedrische Kristalle, die in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind.

0,1103 Subst. = 0,2574 $BaSO_4$
0,121 „ = 20,4 cm³ N (17°, 733 m)
$C_7H_{12}O_3S_3N_4$ = Ber.: 32,45% S 18,95% N
Gef.: 32,05% S 18,88% N.

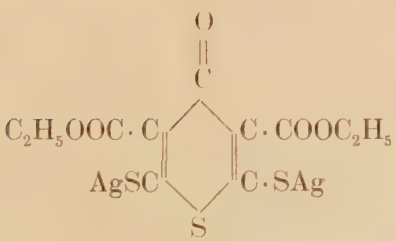
Diamid $C_7H_6O_3S_3N_2$.



Aus der wässerigen, mit Eisessig versetzten Lösung des Ammonsalzes des Diamids fiel auf Zusatz von verdünnter Salzsäure das freie Thiophenol $C_7H_6O_3S_3N_2$ in gelben, in fast allen Lösungsmitteln unlöslichen Kristallen aus. Sie konnten aus siedendem Eisessig durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt werden.

0,0904 g Subst. = 0,2434 $BaSO_4$
0,0964 g „ = 9,4 cm^3 N (13°, 732 mm)
$C_7H_6O_3S_3N_2$ = Ber.: 36,68 % S 10,71 % N
Gef.: 36,97 % S 11,1 % N.

Silbersalz $C_{11}H_{10}O_5S_3Ag_2$.



Eine filtrierte, vollständig klare Lösung des Dithiols (1 g) in wässerigem Ammoniak wurde mit einer ebenfalls filtrierten klaren, wässerigen Lösung von Silbernitrat (2 g) versetzt. Das Silbersalz fiel als gelber

käsiger Niederschlag aus, der sich nur langsam absetzte. Er wurde auf einem glatten Filter gesammelt und mit siedend heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Silber mehr gab.

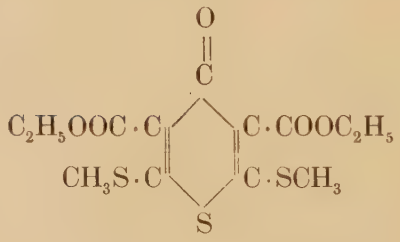
Da das in Wasser unlösliche Silbersalz sich nicht umkristallisieren ließ, wurde die amorphe Substanz nach dem Auswaschen und Trocknen zur Analyse verwandt.

Der Silbergehalt wurde als metallisches Silber bestimmt.

0,3392 g Subst. = 0,138 g Ag,
$C_{11}H_{10}O_5S_3Ag_2$ = Ber.: 40,42% Ag,
Gef.: 40,62% Ag.

Äther und Ester des $\alpha\alpha'$-Dithiol-thiopyron-$\beta\beta_1$-Dicarbonsäureesters $C_{11}H_{12}O_5S_3$.

Dimethyläther.



2 g Kaliumsalz, in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurde mit 3 ccm Methyljodid auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zum Verschwinden der gelblichen Farbe erhitzt und hierauf das überschüssige Methyljodid möglichst verjagt. Mit Wasser, in dem sich das gebildete Jodkalium löste, wurde der Äther (1,5 g) in Gestalt farbloser Nadeln abgeschieden. Durch

Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser, darauf aus Essigäther und Petroläther, erhielt man den Äther in farblosen Nadeln vom F. P. 82°—83°.

Er war in Alkohol, Essigäther, Chloroform, Aceton, Benzol leicht löslich, sehr schwer dagegen in Wasser, Petroläther und Ligroin.

0,1036 g Subst. = 0,1706 g CO_2, 0,0418 g H_2O,
0,1084 g „ = 0,2188 g $BaSO_4$,
$C_{13}H_{16}O_5S_3$ = Ber.: C 44,79 % H 4,64 % S 27,62 %,
Gef.: C 44,91 % H 4,52 % S 27,72 %.

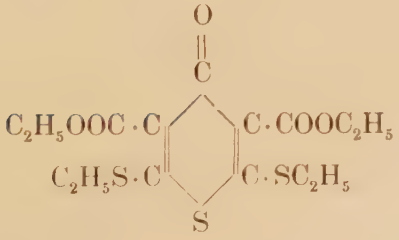
Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Benzol als Lösungsmittel nach der kryoskopischen Methode ausgeführt.

I. 0,2976 g Subst., Benzol 16,21 g, △ 0,188°.
II. 0,3970 g Subst., Benzol 16,21 g, △ 0,366°.

Konstante für Benzol 51.

$C_{13}H_{16}O_5S_3$ = Ber.: 348,
Gef.: I 347, II 341.

Diäthyläther.

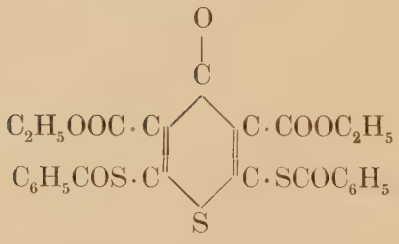


Eine aus der berechneten Menge Natriumcarbonat (0,7 g) und Thiophenol (2 g) hergestellte konzentrierte, wässerige Lösung wurde mit 5 ccm Bromäthyl und so

viel absolutem Alkohol versetzt, daß eine vollständig klare Lösung entstanden war. Diese wurde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, bis die anfangs gelbliche Flüssigkeit farblos geworden, sodann das überschüssige Bromäthyl verjagt und mit Wasser der Äther ausgefällt. Aus Alkohol und Wasser umkristallisiert, bildet er kleine farblose Nädelchen vom F. P. 47°—49°. Ausbeute 2,3 g. Der Äther war in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigäther leicht löslich.

0,1186 g Subst. = 0,2092 g CO_2, 0,0570 g H_2O,
0,1208 g „ = 0,210 g CO_2, 0,0586 g H_2O,
0,1438 g „ = 0,269 g $BaSO_4$,
$C_{15}H_{20}O_5S_3$ = Ber.: C 47,87 % H 5,32 % S 25,53 %,
Gef.: C 48,11 % H 5,51 %,
C 47,42 % H 5,43 % S 25,68 %.

Dibenzoylester.



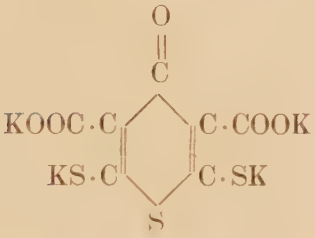
Zur Lösung von 2 g des Kaliumsalzes in 50 ccm Wasser wurde so lange unter fortwährendem Umschütteln tropfenweise Benzoylchlorid zugegeben, bis der Geruch hiernach nicht mehr verschwand. Es schied sich dabei ein rosarotes Produkt ab, das nach dem Auswaschen mit Wasser auf Ton getrocknet wurde. Aus Essigäther und Petroläther umkristallisiert zeigten

die schwachrosa gefärbten prismatischen Kristalle den F. B. 128° 129°. Die Substanz war in Essigäther und Chloroform leicht, in Benzol schwer löslich.

0,1582 g Subst. = 0,3296 g CO_2. 0,0569 g H_2O.
0,1368 g „ = 0,183 g $BaSO_4$,
$C_{23}H_{20}O_7S_3$ = Ber.: C 56,82 % H 3,79 % S 18,18 %.
Gef.: C 56,82 % H 4,03 % S 18,37 %.

Verseifung des $\alpha\alpha'$-Dithiol-thiopyron-$\beta\beta'$-Dicarbonsäureesters $C_{11}H_{12}O_5S_3$.

Kaliumsalz $C_7O_5S_3K_4$.



Beim Erhitzen der Säure $C_{11}H_{12}O_5S_3$ mit alkoholischem Kali wurde das in Alkohol schwer lösliche Kaliumsalz der 4 basischen Säure $C_7H_4O_5S_3$ erhalten. Die Verseifung wurde am zweckmäßigsten in einem Becherglas, in einem mit Alkohol als Heitzflüssigkeit beschickten Dampftopf bei 3 Atmosphären Druck vorgenommen.

5 g Thiophenol wurden so mit 50 cm³ 15 % alhoholischer Kalilauge durch vierstündiges Erhitzen verseift. Das Kaliumsalz, welches sich dabei als grünlichgelbe kristallinische Masse abgeschieden hatte, konnte von der Mutterlauge durch Auswaschen mit absolutem Alkohol befreit werden. Die Ausbeute be-

trug 7,5 g (Ber. 8,2 g). Zur Reinigung wurde die Lösung des Salzes in wenig Wasser eventuell filtriert und vorsichtig mit Methylalkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt. Das Kaliumsalz kristallisiert dann in großen, gelblichgrün gefärbten prismatischen Kristallen, die sechs Moleküle Kristallwasser enthalten, aus. Beim Trocknen wurden die letzten Spuren des Kristallwassers sehr fest gehalten; man erhitzte das Salz daher für die Analyse bei 140° im luftverdünnten Raum bis zum konstanten Gewicht.

I. Kristallwasserbestimmung.

0,6096 g Subst. = 0,1260 g Gewichtsverlust
$C_7O_5S_3K_4 + 6\,H_2O$ = Ber.: H_2O 20,59 %,
Gef.: H_2O 20,67 %.

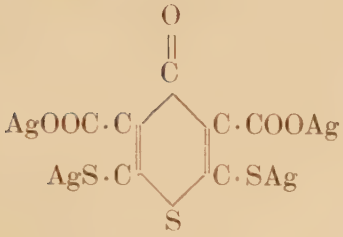
II. Kaliumbestimmung des kristallwasserfreien Salzes.

0,2436 g Subst. = 0,2023 g K_2SO_4,
0,2374 g „ = 0,1979 g K_2SO_4,
0,2007 g „ = 0,3362 g $BaSO_4$,
0,1904 g „ = 0,3246 g $BaSO_4$,
$C_7O_5S_3K_4$ = Ber.: K 37,57 % S 23,08 %,
Gef.: K 37,29 % S 22,99 %,
K 37,44 % S 23,41 %.

III. Schwefelbestimmung des kristallwasserhaltigen Salzes.

0,1214 g Subst. = 0,1644 g $BaSO_4$,
$C_7O_5S_3K_2 + 6\,H_2O$ = Ber.: S 18,32 %,
Gef.: S 18,59 %.

Silber-Salz.



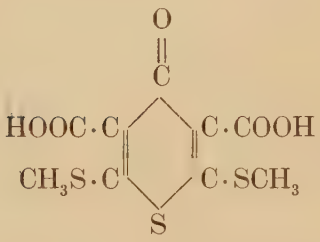
Beim Versetzen einer verdünnten, wässerigen Lösung des Kaliumsalzes (1 g) mit einer ebenfalls verdünnten wässerigen Lösung der berechneten Menge Silbernitrat (1.5 g) schied sich ein schleimiger gelber Niederschlag aus, welcher sich auch nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad nur sehr langsam absetzte. Kristallisiert erhielt man das Silbersalz, wenn die wässerige Kaliumsalzlösung vor dem Zugeben der Silbernitratlösung mit Ammoniak versetzt wurde. Die Flüssigkeit blieb anfangs ganz klar und erst, wenn durch Erwärmen auf dem Wasserbad das Ammoniak zum größten Teil verjagt war, entstand eine Trübung und Abscheidung feiner, verfilzter Nadeln, die sich nur äußerst schwer abfiltrieren und auswaschen ließen. Da sich das kristallisierte Silbersalz infolge dieser unangenehmen Eigenschaft nicht analysenrein erhalten ließ, wurde das amorphe, gut mit heißem Wasser ausgewaschene, und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Silbersalz analysiert.

0,2105 g Subst. = 0,1316 g Ag,
0,2526 g „ = 0,1564 g Ag,
$C_7O_5S_3Ag_4$ = Ber.: Ag 62,4 %,
Gef.: Ag 62,52 %,
Ag 61,92 %.

Das Silbersalz verpufft beim Erhitzen. Zur Analyse wurde es daher vorteilhaft mit Ammoniumcarbonat gut gemischt; man erreichte dadurch, daß die Zersetzung bei vorsichtigem Erhitzen weniger heftig verlief und Substanzverlust vermieden wurde.

Äther des verseiften Produkts.

Dimethyläther.



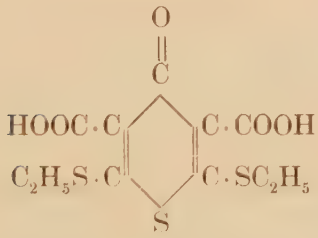
Zu einer Lösung von 3 g Kaliumsalz in möglichst wenig Wasser und soviel Methylalkohol, daß in der Wärme die Lösung gerade noch klar blieb, fügte man etwas mehr als die berechnete Menge Methyljodid und erhitzte sie am Rückflußkühler auf dem Wasserbade so lange zum Sieden, bis die anfangs gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwunden war. Nach dem Verjagen des überschüssigen Methyljodids wurde Wasser zugesetzt, um den Äther auszufällen. Die Lösung blieb aber klar und erst auf Zusatz von verdünnter Salzsäure fiel ein Niederschlag aus. Die Substanz war in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol erhielt ich sie in schönen gelblichweißen Nadeln, die sich beim Erwärmen bei 230° unter Aufschäumen zersetzten. Die gelbliche

Farbe rührt wohl von einer geringen Verunreinigung her, die sich aber nicht entfernen ließ.

0,1450 g Subst. = 0,1970 g CO_2, 0,0409 g H_2O,
0,1150 g „ = 0,1569 g CO_2, 0,0323 g H_2O,
0,1248 g „ = 0,3028 g $BaSO_4$,
0,1341 g „ = 0,3238 g $BaSO_4$,
$C_9H_8O_5S_3$ = Ber.: C 36,96% H 2,76% S 32,92%,
Gef.: C 37,05% H 3,16% S 33,32%,
C 36,97% H 3,14% S 33,18%.

Bei einem Versuch, den Tetramethyläther aus dem vierbasischen Kaliumsalz mittelst Dimethylsulfat darzustellen, erhielt man ebenfalls den sauren Äther obiger Formel.

Diäthyläther.

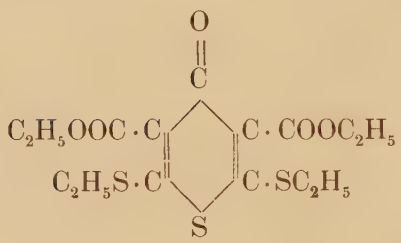


In analoger Weise wurde beim Behandeln des vierbasischen Kaliumsalzes mit Bromäthyl ein saurer Diäthyläther erhalten. Die Ausbeute betrug aus 5 g Kaliumsalz 3,5 g Rohprodukt. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol erhielt ich den Äther als feine, farblose Nadeln, welche in Aceton, Alkohol und Chloroform leicht löslich, in Benzol schwer, und in Essigäther fast unlöslich waren. Der F. P. lag bei 178°—180°.

0,1445 g Subst. = 0,2184 g CO_2, 0,0526 g H_2O,
0,0966 g „ = 0,1452 g CO_2, 0,0354 g H_2O,
0,1546 g „ = 0,2359 g CO_2, 0,0521 g H_2O,
0,1783 g „ = 0,3934 g $BaSO_4$,
0,1348 g „ = 0,2966 g $BaSO_4$,

$C_{11}H_{12}O_5S_3$ = Ber.: C 41,2% H 3,78% S 30,02%,
Gef.: C 41,22% H 3,98%,
C 41,09% H 4,1% S 30,29%,
C 41,53% H 3,77% S 30,21%.

Tetraäthyläther.

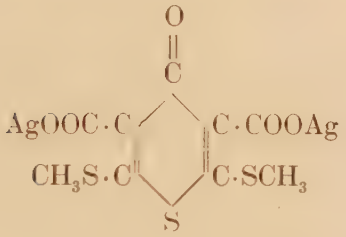


Die neutrale Tetraäthylverbindung läßt sich leicht darstellen, verwendet man an Stelle des Kaliumsalzes das Silbersalz. Dieses wurde 4 Stunden lang mit überschüssigem Äthyljodid am Rückflußkühler gekocht und die noch heiße Flüssigkeit mit Äthylalkohol versetzt, warauf sich das abgeschiedene Silberjodid leicht abfiltrieren ließ. Die alkoholische Lösung wurde, um alles Äthyljodid zu entfernen, eingedampft, und der Rückstand mit wenig Alkohol aufgenommen. Beim Verdünnen mit Wasser kristallisiert der neutrale Äther vom F. P. 47°—49° aus, der identisch ist mit der

bereits aus der unverseiften Säure $C_{11}H_{12}O_5S_3$ dargestellten Verbindung.

0,1312 g Subst. = 0,2464 g $BaSO_4$,
$C_{15}H_{20}O_5S_3$ = Ber.: S 25,53 %,
Gef.: S 25,79 %.

Silbersalz des sauren Dimethyläthers.

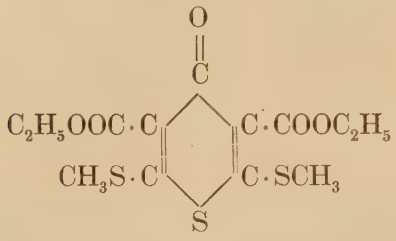


Setzt man zu einer stark ammonikalischen Lösung des sauren Dimethyläthers Silbernitrat bis zur schwachen Trübung, so kristallisiert das Silbersalz $C_9H_6O_5S_3Ag_2$ in farblosen Nadeln aus. Diese Kristalle enthalten 2 Moleküle Kristallwasser.

Bei der Silberbestimmung als metallisches Silber ließ sich trotz vorsichtigen Erhitzens, und trotz eines Zusatzes von Ammoniumcarbonat, ein geringer Substanzverlust infolge Verpuffens nicht vermeiden. Eine Silberbestimmung als Chorid ergab stimmende Zahlen.

0,1342 g Subst. = 0,0524 g Ag,
0,1486 g „ = 0,0793 g AgCl,
0,1594 g „ = 0,2044 g $BaSO_4$,
$C_9H_6O_5S_3Ag_2 + 2H_2O$ = Ber.: Ag 39,82 % S 17,74 %,
Gef.: Ag 39,05 %,
Ag 40,16 % S 17,61 %.

Dimethyl-diäthyl-äther aus dem sauren Dimethyläther.



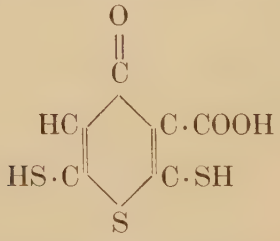
Zu seiner Darstellung wurden 2,5 g des soeben beschriebenen Silbersalzes am Rückflußkühler 3 Stunden lang mit überschüssigem Äthyljodid gekocht, Alkohol zugesetzt und vom Silberjodid abfiltriert. Aus dem vom überschüssigen Äthyljodid befreiten Filtrat fiel auf Zusatz von Wasser der Äther aus. Rohprodukt 1,4 g. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich farblose Nadeln vom F. P. 82°—83°. Dieser Äther war identisch mit dem Dimethyläther der unverseiften Säure.

0,1735 g Subst. = 0,3518 g $BaSO_4$,

$C_{13}H_{16}O_5S_3$ = Ber.: S 27,62%,

Gef.: S 27,80%.

Dreibasische Dithiolmonocarbonsäure $C_6H_4O_3S_3$.



Säuert man eine wässerige Lösung des durch Verseifung der Säure $C_{11}H_{12}O_5S_3$ erhaltenen Kaliumsalzes

mit verdünnter Salzsäure an, so fällt zunächst ein gelbes saures Kaliumsalz aus, das leider nicht rein erhalten werden konnte. Wenn man zu der wässerigen Kaliumsalzlösung vor der Salzsäure Eisessig gibt, wird das Ausfallen dieses sauren Salzes verhindert. Die Flüssigkeit bleibt zunächst klar, trübt sich nach einiger Zeit, und erstarrt dann zu einem Brei feiner, hellgelber Nadeln, wobei deutliche Gasentwicklung zu beobachten war. Aus 10 g Kaliumsalz erhielt man 7 g rohe Säure, welche nach dem Umkristallisieren aus Benzol gelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 143° bildete. Die Substanz war in Chloroform, Essigäther, Aceton und Alkohol leicht, in Benzol dagegen schwer löslich.

0,1022 g Subst. = 0,1238 g CO_2, 0,0180 g H_2O,
0,1179 g „ = 0,376 g $BaSO_4$,
0,118 g „ = 0,3762 g $BaSO_4$,
0,1294 g „ = 0,4124 g $BaSO_4$,

$C_6H_4O_3S_3$ = Ber.: C 32,7% H 1,84% S 43,68%,
Gef.: C 33,04% H 1,97% S 43,79%,
S 43,78%,
S 43,76%.

Die Analyse ergab, daß beim Ansäuern des vierbasischen Kaliumsalzes Kohlendioxyd abgespalten worden war und in der Substanz nicht die erwartete vierbasische, sondern eine dreibasische Säure von der Zusammensetzung $C_6H_4O_3S_3$ vorlag.

Die Berechtigung dieser Annahme wurde durch die Bestimmung der beim Ansäuern abgespaltenen Kohlensäure bewiesen. Ein Rundkolben, der eine mit Eisessig versetzte wässerige Lösung einer abgewogenen Menge des verseiften vierbasischen Kaliumsalzes enthielt, wurde mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung wurde eine

bis auf den Boden des Kolbens gehende Glasröhre geführt, durch die von Kohlensäure befreite Luft durch den Apparat geleitet werden konnte. Die zweite Bohrung enthielt eine Sicherheitsröhre, durch die, nachdem der Apparat zusammengesetzt war, verdünnte Schwefelsäure gegeben wurde, worauf sie einen Quecksilberverschluß erhielt.

Durch die dritte Bohrung führte eine rechtwinklig gebogene Röhre, die mit zwei hintereinander geschalteten U-förmigen Chlorcalciumröhren verbunden war. An das zweite Chlorcalciumrohr schloß sich ein Geißlerscher Kaliapparat, der mit einer Saugpumpe mittelst einer Chlorcalciumröhre in Verbindung stand.

Da zu fürchten war, daß vielleicht Essigsäuredämpfe in den Kaliapparat übergehen würden, hatte ich mich durch einen blinden, mehrstündigen Versuch davon überzeugt, daß das Gewicht des Kaliapparats konstant geblieben war. Nach Zugabe der verdünnten Schwefelsäure wurde durch ganz gelindes Erwärmen die Kohlendioxydabspaltung eingeleitet und dann 30 Stunden lang bei Zimmertemperatur ein sehr langsamer kohlensäurefreier Luftstrom durch den Apparat gesaugt.

Die Gewichtszunahme des Kaliapparats bei dem mit einer abgewogenen Menge Substanz ausgeführten Versuch entsprach also der freigewordenen Kohlensäure.

0,453 g Subst. = Gewichtszunahme 0,0396 g.
Ber.: für 1 Molekül Kohlendioxyd = 8,38 %,
Gef.: 8,675 % CO_2.

Ein Versuch, durch starkes Erwärmen auch die zweite Carboxylgruppe abzuspalten, ergab ein zwar

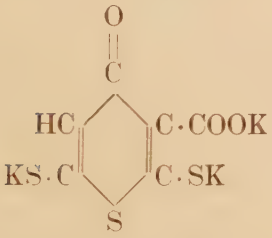
annähernd richtiges Resultat, die Substanz war jedoch völlig verharzt worden.

0,3982 g Subst. = Gewichtszunahme 0,0632 g.

Ber.: 16,75 % Kohlendioxyd,

Gef.: 15,86 %.

Kaliumsalz $C_6HO_3S_3K_3$.



Das Kaliumsalz $C_6HO_3S_3K_3$ läßt sich infolge seiner außerordentlich großen Löslichkeit nur schwierig rein darstellen. Folgende Arbeitsweise führte schließlich zum Ziel. Durch Titration mit $^1/_1$ N Kalilauge läßt sich die Säure genau neutralisieren, man kann an dem scharfen Farbenumschlag von rotorange nach blaßgelb genau den Neutralisationspunkt erkennen.

Zu 2 g der in wenig Wasser suspendierten Säure $C_6H_4O_3S_3$ ließ man in einem Kölbchen solange $^1/_1$ N Kalilauge zufließen, bis der Farbenumschlag eintrat. Es waren dazu 27,36 cm³ der Lauge notwendig. (Ber.: 27,24 cm³.)

Die alsdann ganz schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit wurde in einem Schälchen auf dem Wasserbad bis zur Syrupkonsistenz eingedampft und mit Alkohol und Äther versetzt. In einem mäßig evakuierten Schwefelsäurexsiccator scheidet sich allmählich ein Kristallbrei des neutralen Kaliumsalzes ab, der von

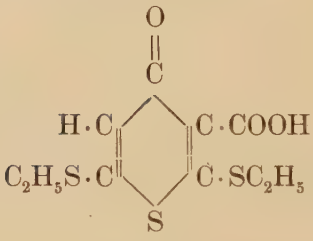
der anhaftenden Mutterlauge durch Abpressen auf Ton befreit wurde. Um eventuell vorhandenen Kristallalkohol oder Kristallwasser zu entfernen, wurden die Kristalle in wenig Wasser gelöst, dann über Phosphorpentoxyd zur Trockene gebracht und schließlich bis zur Gewichtskonstanz im luftverdünnten Raum erwärmt.

0,1191 g Subst. = 0,0926 g K_2SO_4,

$C_6H_1O_3S_3K_3$ = Ber.: K. 35,1 %,

Gef.: K. 34,92 %.

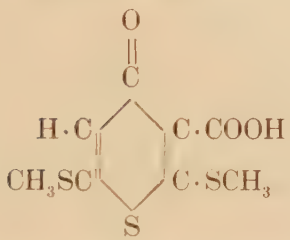
Diäthyläther.



Zur Darstellung dieses Äthers trug man in eine wässerige Lösung von 1 g Natriumcarbonat die berechnete Menge (1,25 g) der dreibasischen Säure $C_6H_4O_3S_3$ ein, setzte soviel Alkohol hinzu, daß die Flüssigkeit mit 5 cm^3 Bromäthyl eine klare Lösung bildete und erhitzte auf dem Wasserbad am Rückflußkühler solange, bis die anfangs gelbe Farbe der Flüssigkeit vollständig verschwunden war. Nach dem Verjagen des überschüssigen Bromäthyls wurde mit verdünnter Salzsäure der saure Äther gefällt. Nach dem Behandeln mit Tierkohle wurde er aus verdünntem Alkohol in schönen farblosen Nadeln vom F. P. 129°—131° erhalten. Er ist in Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol leicht und in Essigäther schwer löslich.

0,102 g Subst. = 0,1632 g CO_2, 0,041 g H_2O,
0,1265 g „ = 0,2016 g CO_2, 0,0506 g H_2O,
0,1758 g „ = 0,4482 g $BaSO_4$,
$C_{10}H_{12}O_3S_3$ = Ber.: C 43,43 %, H 4,39 %, S 34,81 %,
Gef.: C 43,64 %, H 4,5 %,
C 43,46 %, H 4,48 %, S 35,01 %.

Dimethyläther.



In analoger Weise wurde der Dimethyläther aus 1 g Säure, 0.8 g Natriumcarbonat und Jodmethyl dargestellt. Die dabei erhaltenen Kristalle wurden aus Essigäther und Petroläther umkristallisiert. F. P. 215° bis 216°.

Die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben wie beim Diäthyläther.

0,1244 g Subst. = 0,1770 CO_2, 0,0379 g H_2O,
0,1552 g „ = 0,4402 g $BaSO_4$,
$C_8H_8O_3S_3$ = Ber.: C 38,68 %, H 3,25 %, S 38,75 %.
Gef.: C 38,8 %, H 3,41 %, S 38,94 %.

Verhalten der Säure $C_{11}H_{12}O_5S_3$ in der Kalischmelze.

In eine in einem Silbertiegel auf 150° – 160° erhitzte Kalischmelze (20 g Ätzkali und wenige Tropfen Wasser) wurden unter gutem Umrühren 2 g Thiophenol

eingetragen, wobei die Masse stark aufschäumte. Die Schmelze wurde einige Zeit bei der angegebenen Temperatur gehalten. Versetzt man ihre wässerige Lösung mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein gelber Niederschlag ab, welcher nur teilweise in Äther löslich war, und auf dem Platinblech einen starken Glührückstand hinterließ. Da dies auf ein saures Kaliumsalz hinwies, wurde die wässerige Lösung der Schmelze zuerst mit Eisessig angesäuert und dann erst mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich die dreibasische Säure $C_6H_4O_3S_3$ abschied, die nach dem Umkristallisieren aus Chloroform und Petroläther an ihrer charakteristischen Kristallform (spießige, zu Büscheln vereinigte, gelbe Nadeln) und ihrem Zersetzungspunkt 143° erkannt wurde.

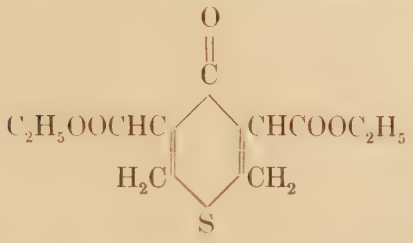
Wie aus der Schwefelwasserstoffentwicklung beim Ansäuern der Schmelze hervorgeht, hat ein Teil der eingetragenen Säure eine weitergehende Zersetzung erlitten, es war aber nicht möglich, außer der dreibasischen Säure $C_6H_4O_3S_3$ ein Spaltungsprodukt zu fassen.

Reduktion des $\alpha\alpha'$-Dithiol-thiopyron-$\beta\beta_1$-dicarbonsäureesters $C_{11}H_{12}O_5S_3$.

Versuche, die beiden Sulfhydrilgruppen der Verbindung $C_{11}H_{12}O_5S_3$ durch Reduktion zu eliminieren, waren unter verschiedenen Bedingungen mit einer Anzahl Reduktionsmitteln angestellt worden, ohne jedoch zu einem positiven Resultat zu führen. Erst, als ich zu dem schon von Apitzsch und Metzger benützten Verfahren, nämlich Kochen der Substanz mit Eisessig

und Zinkstaub in Gegenwart von Salzsäure zurückgriff, erhielt ich ein kristallisiertes Produkt, das der Analyse nach eine Tetrahydroverbindung von der Formel:

— Tetrahydro-γ-thiopyron-$\beta\beta_1$-dicarbonsäureester —



sein mußte. Die Ausbeute an der Verbindung war jedoch äußerst gering, und ihre Reindarstellung kostete sehr viel Zeit und Material. Etwas besser, wenn auch immer noch sehr schlecht, waren die Ausbeuten bei der Verwendung von Alkohol statt des Eisessigs. Das Verfahren gestaltete sich dann folgendermaßen:

5 g Thiophenol wurden in 250 cm³ Alkohol und 60 cm³ verdünnter Salzsäure gelöst, dann allmählich mit 30 g Zinkstaub versetzt und solange zum Sieden erhitzt, bis die Flüssigkeit fast farblos geworden war. Hierauf wurde der Zinkstaub abfiltriert und das Filtrat bis auf ein kleines Volumen im Vakuum eingeengt. Die trübe Flüssigkeit wurde dann mit Wasser versetzt, mit Kochsalz gesättigt und wiederholt mit Äther extrahiert. Dieser wurde mit Natriumsulfat getrocknet, dann im Vakuum zum größten Teil verjagt und der Rückstand in einem Schälchen mit etwas Alkohol versetzt. Bei längerem Stehen erhielt man so eine mit viel Öl durchtränkte Kristallmasse, die von dem ersteren durch Absaugen auf Ton in einem mit Methylalkohol beschickten Exsiccator befreit wurde. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz (0,9 g) aus verdünntem

Methylalkohol umkristallisiert, wobei sie im farblosen, in Äther, Aceton, Benzol, Essigäther, Chloroform und Alkohol sehr leicht, in Methylalkohol etwas schwerer und in Petroläther und Ligroin nicht löslichen Nadeln vom F. P. 102°—103° erhalten wurde. Die Substanz ist in Alkali nicht löslich, was darauf hindeutet, daß die Carbonylgruppe und der Brückenschwefel bei der Reduktion nicht angegriffen werden, und wodurch zugleich obige Formel eine Stütze findet. Die Verbindung wäre demnach als Tetrahydro-γ-thiopyron-$\beta\beta_1$-dicarbonsäureäthylester zu bezeichnen.

0,1343 g Subst. = 0,2502 g CO_2, 0,076 g H_2O,
0,1113 g „ = 0,1004 g $BaSO_4$,
0,1490 g „ = 0,1334 g $BaSO_4$,

$C_{11}H_{16}O_5S$ = Ber.: C 50,73 %, H 6,2 %, S 12,32 %.
Gef.: C 50,82 %, H 6,33 %, S 12,29 %, S 12,38 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Gefrierpunktsmethode in Benzol ausgeführt.

I. 0,1034 g Subst., 21,05 g Benzol △ 0,185°.
II. 0,2735 g „ 21,05 g „ △ 0,505°.
Konstante: Benzol 51.
Ber.: 260,2 Molekulargewicht,
Gef.: I. 258, II. 250.

Im Anschluß hieran möchte ich erwähnen, daß es mir leider nicht gelang, die dreibasische Säure $C_6H_4O_3S_3$ zu einem analogen Körper zu reduzieren.

Oxydation der Säure $C_{11}H_{12}O_5S_3$.

Zu einer gelinde erwärmten Lösung von 2 g Säure in 50 cm^3 Eisessig setzt man einige Tropfen einer Mischung von Eisessig und Salpetersäure. Die anfangs gelbrote Flüssigkeit färbt sich zunächst dunkler, um

dann plötzlich fast farblos zu werden, worauf die gut gekühlte und mit Wasser bis zur Trübung versetzte Lösung bald reichlich Kristalle abzuscheiden beginnt. Rohausbeute 1,7 g. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Essigäther erhielt man schöne farblose rhombische Kristalle, welche sich in Chloroform, Aceton, Benzol leicht, in Essigäther, Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol schwerer und in Äther nicht lösten F. P. 185°. Zur Analyse wurde die Substanz im luftverdünnten Raum bei 90° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

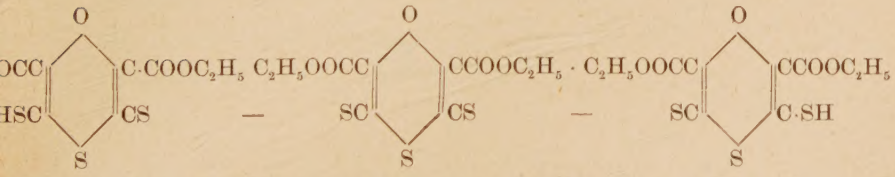
0,1244 g Subst. = 0,1896 g CO_2, 0,037 g H_2O,
0,1076 g „ = 0,2392 g $BaSO_4$,
0,2237 g „ = 0,4858 g $BaSO_4$,

$C_{33}H_{32}O_{15}S_9$ = Ber.: C 41,39 %, H 3,38 %, S 30,15 %,
Gef.: C 41,57 %, H 3,32 %, S 30,52 %, S 29,81 %.

Das Molekulargewicht wurde nach der Gefrierpunktsmethode in Benzol als Lösungsmittel bestimmt.

I. 0,1240 g Subst., 12,10 g Benzol △ 0,056°.
II. 0,2726 g „ 12,1 g „ △ 0,119°.

Konstante für Benzol 51:
Gef.: I. 933, II. 956 Molekulargewicht,
Ber.: 956 für folgende Formel:



Das Oxydationsprodukt wird durch Alkalien wieder in die ursprüngliche Säure $C_{11}H_{12}O_5S_3$ zurückverwandelt. Zum Beweis hierfür wurde das aus der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgefällte Produkt in den bereits bekannten Methyläther vom F. P. 82°

bis 83° übergeführt, was durch eine Schwefelbestimmung bestätigt wurde.

0,1371 g Subst. = 0,2772 $BaSO_4$,

$C_{13}H_{16}O_5S_3$ = Ber.: S 27,62 %,

Gef.: S 27,76 %.

Ob bei der Rückbildung des Thiophenols aus dem Oxydationsprodukt ein leicht zerfallendes sulfinsaures Salz gebildet wird, konnte nicht aufgeklärt werden.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Winter-Semester 1904/05 bis Winter-Semester 1906/07 im pharmazeut-chemischen Institut der Universität Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine sehr angenehme Pflicht, nochmals an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. C. Paal und Herrn Dr. H. Apitzsch, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstanden ist, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit Robert Blezinger, evang. Konfession, württemberg. Staatsangehörigkeit, wurde als Sohn des Hofrat Apotheker Richard Blezinger und seiner Ehefrau Elise Blezinger geb. Welsch am 12. Mai 1878 in Crailsheim in Württemberg geboren.

Er besuchte die Volkschule zu Crailsheim, dann das Gymnasium zu Schwäb. Hall und wandte sich nach Erlangung der Berechtigung zum Einjähr.-Freiwilligen Dienst, der Apothekerlaufbahn zu.

Vom Winter-Semester 1901/2 bis Winter-Semester 1906/07 studierte er in Erlangen, Pharmazie, Chemie und Nahrungsmittelchemie, bestand in Sommer-Semester 1903 das pharmazeutische Staatsexamen und im Winter-Semester 1906/7 das Staatsexamen als Nahrungsmittelchemiker Ende Winter-Semester 1906/07 verließ er die Universität Erlangen und ist seit dieser Zeit Apothekenbesitzer in Crailsheim.